

2003-64287

[Problem]

The problems are to provide an ink composition, which is an aqueous one excelling in handling property, odor, safety, etc., stable in ink ejection, and with which resulting images are free of drawbacks on image quality such as color hue, weather resistance, water resistance, image blur, etc., and exhibit an improved image permanence under severe conditions; and provide further an inkjet recording method using an aqueous ink composition, and capable of forming images that excel in color hue, weather resistance, water resistance, etc., and are improved of drawbacks on image quality such as image blur, image permanence etc., on the basis of an excellent ink ejecting stability.

[Means for Resolution]

An ink composition that is prepared by dissolving and/or dispersing a colorant, and that contains water, a water soluble organic solvent, a specified phthalocyanine compound as the colorant and a polyamine derivative, and an inkjet recording method using the ink composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-64287
(P2003-64287A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-261686(P2001-261686)

(22) 出願日 平成13年8月30日(2001.8.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小澤 孝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 取り扱い性・臭気・安全性等に優れる水性インク組成物であって、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐候性、耐水性、滲みなどの画質についての欠点が無く、しかも過酷な条件下での画像保存性が改良されたインクジェット記録用インク組成物を提供する。さらに、水性インク組成物を用い、色相、耐候性、耐水性などに優れ、滲みなどの画質や画像保存性についての欠点が改善された画像を優れた吐出安定性の基で形成することができるインクジェット記録方法を提供する。

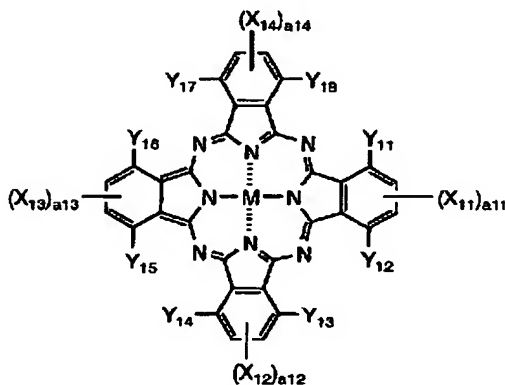
【解決手段】 着色剤を溶解および／または分散させることによって作製するインク組成物であって、水と、水溶性有機溶媒と、着色剤として特定のフタロシアニン化合物と、ポリアミン誘導体とを含有するインク組成物ならびにこのインク組成物を用いたインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤を溶解および／または分散させることによって作製するインク組成物であって、水と、水溶性有機溶媒と、着色剤として下記一般式（I）で表される化合物と、ポリアミン誘導体とを含有することを特徴とするインク組成物。

【化1】

一般式（I）



一般式（I）中：X₁₁、X₁₂、X₁₃およびX₁₄は、それぞれ独立に、-SO-Z、-SO₂-Z、-SO₂NR₁R₂またはスルホ基を表す。ここで、Zは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただしR₁、R₂の両方が水素原子であることはない。Y₁₁～Y₁₈は、それぞれ一価の置換基を表す。a₁₁～a₁₄は、それぞれX₁₁～X₁₄の置換基数を表し、a₁₁～a₁₄は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。ただし、a₁₁～a₁₄の総和は2以上である。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【請求項2】 ポリアミン誘導体が、ポリエチレンジアミンまたはポリアリルアミンであることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載のインク組成物が、インクジェット記録に用いられることを特徴とするインク組成物。

【請求項4】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像紙を用い請求項1～3のいずれかに記載のインク組成物を用いて、画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れたインク組成物、特にインクジェット記録用インク組成物に関し、さらには該インク組成物を用いた画像形成方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（熔融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、酸化性ガス耐性や光堅牢性に優れた着色剤が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、取り扱い性・臭気・安全性等に優れた水性インク組成物であって、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐候性、耐水性、滲みなどの画質についての欠点無く、しかも過酷な条件下での画像保存性が改良されたインク組成物、特にインクジェット記録用インク組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、水性インク組成物を用い、色相、耐候性、耐水性などに優れ、滲みなどの画質や画像保存性についての欠点が改善された画像を優れた吐出安定性の基で形成することができるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記のインク組成物および画像形成方法により解決された。即ち、本発明によれば下記のインク組成物および画像形成方法が提供される。

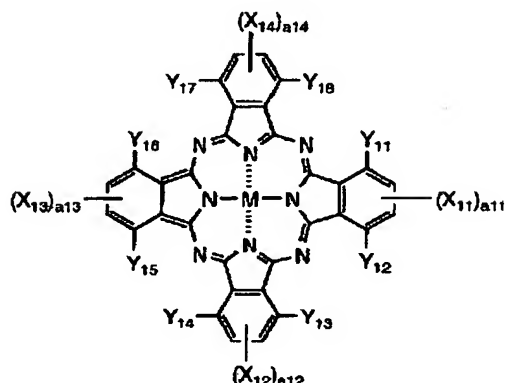
1. 着色剤を溶解および／または分散させることによって作製するインク組成物であって、水と、水溶性有機溶

媒と、着色剤として下記一般式(I)で表される化合物と、ポリアミン誘導体とを含有することを特徴とするインク組成物。

【0006】

【化2】

一般式(I)



【0007】一般式(I)中: X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ またはスルホ基を表す。ここで、 Z は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。ただし R_1 、 R_2 の両方が水素原子であることはない。 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ一価の置換基を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。ただし、 $a_{11} \sim a_{14}$ の総和は2以上である。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

2. ポリアミン誘導体が、ポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンであることを特徴とする上記1に記載のインク組成物。

3. 上記1または2に記載のインク組成物が、インクジェット記録に用いられることを特徴とするインク組成物。

4. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像紙を用い上記1~3のいずれかに記載のインク組成物を用いて、画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明

する。本発明のインク組成物は、シアンインクとしてフタロシアニン化合物を含有し、さらにポリアミン誘導体を含有する。本発明で用いられるフタロシアニン化合物は、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を1.0V(vs SCE)よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V(vs SCE)よりも貴であるものがより好ましく、1.2V(vs SCE)より貴であるものが最も好ましい。

【0009】酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年 Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)に記載されている。

【0010】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。なお、電位を一義的に規定するために、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(着色剤の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)で直流ポーログラフィーにより測定した値(v: SCE)を着色剤の酸化電位とする。

【0011】 E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファエミル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0012】以下、上記一般式(1)で表されるフタロシアン化合物について詳しく述べる。

【0013】上記一般式(1)において、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ またはスルホ基を表す。特に、 $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましい。

【0014】 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0015】 Z が、更に有することが可能な置換基として、以下の置換基が挙げられる。ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、炭素数1~12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7~18のアラルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3~12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、アリール基(例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジェチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基

(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)、アリールアミノ基(例えば、フェニルアミノ、4-クロロフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシ

カルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホリル基(例えば、フェノキシホスホリル、オクチルオキシホスホリル、フェニルホスホリル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシ基、スルホ基、および4級アンモニウム基)の各置換基が挙げられる。

【0016】 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただし、 R_1 、 R_2 の両方が水素原子であることはない。 R_1 、 R_2 が更に有することができる置換基としては、上述の Z が更に置換基を有することが可能な基における説明と同様である。

【0017】 R_1 、 R_2 及び Z が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子お

およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0018】 R_1 、 R_2 及び Z が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0019】 R_1 、 R_2 及び Z が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0020】 R_1 、 R_2 及び Z が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0021】 R_1 、 R_2 及び Z が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル、*m*-スルホフェニルが含まれる。

【0022】 R_1 、 R_2 および Z が表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下に R_1 、 R_2 および Z で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

(ヘテロ環基の例) ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、

イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらはさらに上述の置換基を有していてもよい。

【0023】 $Y_{11} \sim Y_{16}$ で表される一価の基としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基の詳細は、上記 R_1 、 R_2 および Z における説明と同様である。その他の基の詳細は上述の Z が更に置換基を有することが可能な基における説明と同様である。

【0024】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0025】 $Y_{11} \sim Y_{16}$ が更に置換基を有することが可能な基であるときは、上述の Z の置換基の例と同様であり、好ましい例も同様である。

【0026】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有していることが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウムが含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。中でも、フタロシアニン化合物一分子中イオン性親水性基を

少なくとも4個以上有するものが好ましく、更に、イオン性親水性基がスルホ基および／またはカルボキシル基であるのが好ましい、その中でもスルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも4個以上有するものがより好ましい。中でも、イオン性親水性基がスルホ基であるのが特に好ましく、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0027】 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。 $a_{11} \sim a_{14}$ は、好ましくは、1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0028】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。Mとして好ましい物は、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。また、水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₄、VCl₃、VCl₄、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0029】また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0030】Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、またはメチレン基-CH₂-が好ましい。

【0031】前記一般式（I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0032】一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物は、いずれの場合においても、その化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、 σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。ハメットの置換基数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が

認められている。ハメット則に求められた置換基数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年（McGraw-Hill）や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年（南光堂）に詳しい。

【0033】前記一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物の誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n （ $n=1 \sim 4$ ）および Y_m （ $m=1 \sim 4$ ）の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明者は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出した。すなわち、前記一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0034】（1） β -位置換型：（2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物）

【0035】（2） α -位置換型：（1及びまたは4位、5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及びまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物）

【0036】（3） α 、 β -位混合置換型：（1～16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物）

【0037】本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0038】本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、例えば白井・小林共著、（株）アイビーシー発行「フタロシアニン—化学と機能—」（P. 1～62）、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines—Properties and Applications」（P. 1～54）等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせで合成することができる。

【0039】本発明の一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物は、国際公開WO00/17275、同WO00/08103、同WO00/08101、同WO98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、この

11

ような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0040】前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン化合物が混入してくることが避けられない。従つ *



【0043】式中、 p 、 q 、 q' は、 $p=11\sim14$ 、 q 、 $q'=11\sim18$ である。 X は、一般式(I)の説明における $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ と同義である。 Y は、一般式(I)中の $Y_{11}\sim Y_{18}$ と同義である。 M' は、一般式(I)中の M と同義である。

【0044】一般式(II)： $M-(Y)_d$

(一般式(II)中、 M は前記一般式(I)の M と同一であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、 d は1~4の整数である)

【0045】即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。特に本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式(I)の合成法と比較して極めて優れたものである。

【0046】かくして得られる前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1~(a)-4で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0047】

【化4】

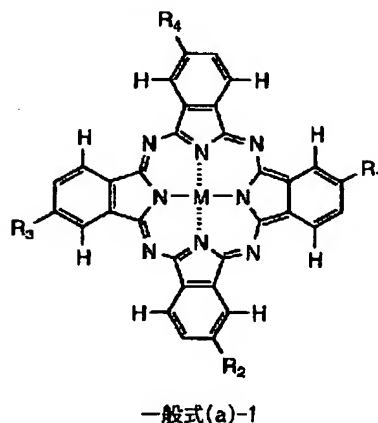
12

*て、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0041】それに対して、本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノイソインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(I)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(II)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

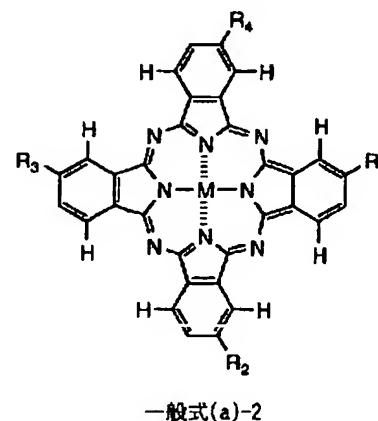
【0042】

【化3】



【0048】

【化5】



【0049】

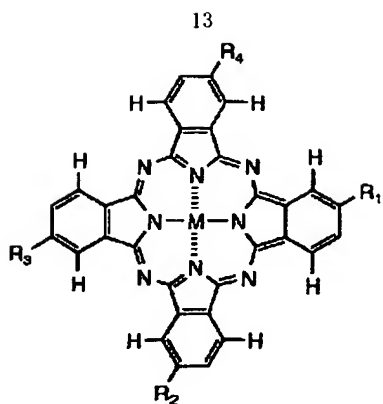
【化6】

【0051】本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出された。中でも α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0052】前記一般式(I)および(II)で表されるフタロシアニン化合物の具体例(例示化合物I-1~I-46)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

【0053】

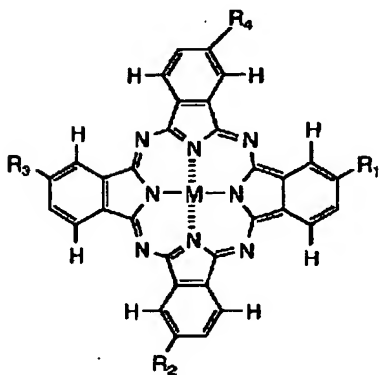
【表1】



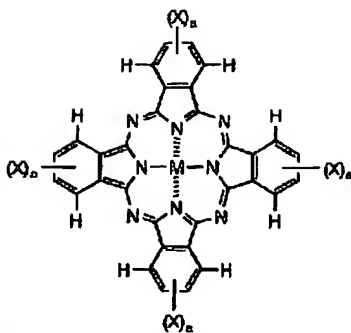
一般式(a)-3

【0050】

【化7】



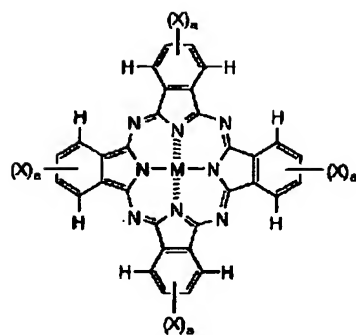
一般式(a)-4



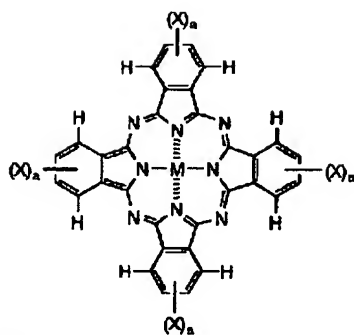
化合物 No.	M	X	a
I-1	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-2	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{n}))_2$	1
I-3	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1
I-4	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1
I-5	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5(\text{n}))$	1
I-6	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	1
I-7	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1
I-8	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1

【0054】

【表2】



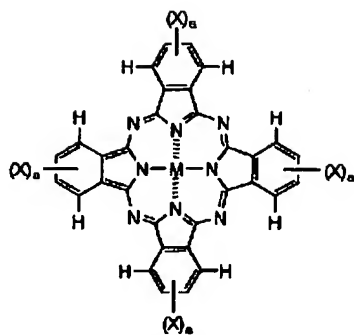
化合物 No.	M	X	a
I-9	Cu		1
I-10	Cu		1
I-11	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
I-12	Cu		1
I-13	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-14	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	2
I-15	Cu		1
I-16	Cu		1



化合物 No.	M	X	a
I-17	Cu		1
I-18	Cu		1
I-19	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	1
I-20	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$	1
I-21	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	1
I-22	Cu		1
I-23	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{K}$	1
I-24	Cu		1

【0056】

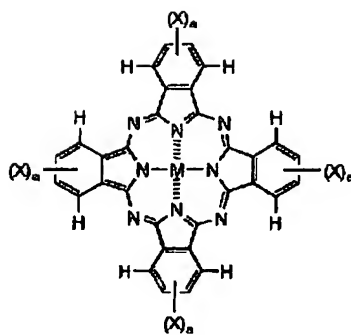
【表4】



化合物 No.	M	X	a
I-25	Cu		1
I-26	Cu		2
I-27	Zn		1
I-28	Zn		1
I-29	Zn		1
I-30	Ni		1
I-31	Ni		1
I-32	Ni		1

【0057】

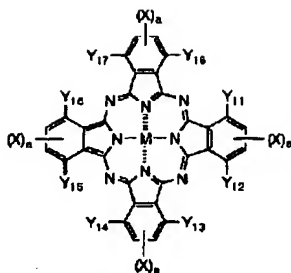
【表5】



化合物 No.	M	X	a
I-33	Cu		1
I-34	Cu		1
I-35			1
I-36	Cu		1
I-37	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2$	1
I-38	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	1
I-39	Cu	$-\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$	1
I-40	Cu		1

【0058】

【表6】



表中、 (Y_{11}, Y_{12}) 、 (Y_{13}, Y_{14}) 、 (Y_{15}, Y_{16}) 、 (Y_{17}, Y_{18}) の各組の具体例は、それぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}	a
I-41	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
I-42	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
I-43	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
I-44	Cu		Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
I-45	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
I-46	Cu	$-\text{SO}_3\text{H}$	H, H	H, H	H, H	H, H	1

【0059】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、前述した特許公報あるいは特許明細書に従って合成することが可能である。また、一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば、特願2001-24352号、特願2001-96610号、特願2001-57063号、特願2001-4703号等に記載の方法により合成することもできる。また、出発物質、着色剤中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0060】本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、実質的に水溶性のものが好ましい。実質的に水溶性とは、20℃の水に2質量%以上、好ましくは5質量%以上溶解することを指す。前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は実質的に水溶性である。本発明のインク組成物100質量部中、フタロシアニン化合物を0.2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン化合物とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の着色剤を併用してもよい。併用することが出来る着色剤の例としては以下を挙げることが出来る。

【0061】イエロー着色剤としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン着色剤；例えばベンジリデン着色剤やモノメチンオキシノール着色剤のようなメチン

着色剤；例えばナフトキノン着色剤、アントラキノン着色剤等のようなキノン系着色剤などがあり、これ以外の着色剤種としてはキノフタロン着色剤、ニトロ・ニトロソ着色剤、アクリジン着色剤、アクリジノン着色剤等を挙げることができる。これらの着色剤は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0062】マゼンタ着色剤としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン着色剤；例えばアリーリデン着色剤、スチリル着色剤、メロシアニン着色剤、オキシノール着色剤のようなメチン着色剤；ジフェニルメタン着色剤、トリフェニルメタン着色剤、キサンテン着色剤のようなカルボニウム着色剤、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系着色剤、例えばジオキサジン着色剤等のような縮合多環系着色剤等を挙げることができる。これらの着色剤は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらに

はそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0063】シアン着色剤として本発明のフクロシアン化合物以外に、例えばインドアニリン着色剤、インドフェノール着色剤のようなアゾメチン着色剤；シアニン着色剤、オキソノール着色剤、メロシアニン着色剤のようなポリメチン着色剤；ジフェニルメタン着色剤、トリフェニルメタン着色剤、キサンテン着色剤のようなカルボニウム着色剤；アントラキノン着色剤；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ着色剤、インジゴ・チオインジゴ着色剤を挙げることができる。これらの着色剤は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ着色剤などのブラック着色剤も使用することが出来る。

【0064】前記の各着色剤は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0065】次に、本発明に使用するポリアミン誘導体について説明する。本発明におけるポリアミン誘導体とは、1級、2級ないし3級のアミノ基を有するポリマー、もしくはこれらの塩、すなわち塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩等である。4級化されたアンモニウム基はアミノ基には含めない。アミノ基の含率は、ポリマー乾燥重量1kgあたりアミノ基1モル以上であり、好ましくは1～50モルであり、より好ましくは5～40モルであり、もっとも好ましくは10～30モルである。

【0066】ポリアミン誘導体の代表的な例にはポリエチレンイミン、ポリアリルアミンを挙げることが出来る。ポリエチレンイミンは、エチレンイミンを重合して得られるポリマーであり、分子量300以下のものから70000を超えるものまで知られている。分子量が高いほど水溶液の粘度が高くなるため、インクジェットインクに含有させるポリエチレンイミンとして好ましいものは分子量が200～10000のものであり、さらに好ましくは分子量が200～2000のものである。同様に粘度を低くできるという理由で、ポリマーの末端が水酸基になったポリエチレンイミンを使用することも好ましい。

【0067】また、ポリエチレンイミンは反応性に富み、様々な修飾（変性）が可能である。好ましい物性を

得るために変性ポリエチレンイミンを使用することも好ましい。例えば特開昭60-221088号、特開昭59-198190号、特開昭62-271791号、特開昭58-120879号、特開昭60-135585号、特開昭60-78906号等の公報に変性ポリエチレンイミンが開示されている。以下に好ましいポリエチレンイミンの例を挙げる。エポミンSP-003（商品名・分子量300・株式会社日本触媒製）、エポミンSP-006（商品名・分子量600・同社製）、エポミンSP-012（商品名・分子量1200・同社製）、エポミンSP-018（商品名・分子量1800・同社製）、エポミンSP-200（商品名・分子量10000・同社製）、エポミンSP-103（商品名・分子量250・末端水酸基・同社製）、エポミンSP-110（商品名・分子量1000・末端水酸基・同社製）。

【0068】ポリエチレンイミンの含有量は、インク組成物の重量に対して0.05～50質量%であり、より好ましくは0.2～20質量%であり、もっとも好ましくは1～10質量%である。

【0069】ポリアリルアミンは、アリルアミンを重合して得られるポリマーであり、分子量500程度ものから100,000程度のものまで知られている。分子量が高いほど水溶液の粘度が高くなるため、インクジェットインクに含有させるポリアリルアミンとして好ましいものは分子量が200～10000のものであり、さらに好ましくは200～2000のものである。また、ポリアリルアミンは反応性に富み、様々な修飾（変性）が可能である。好ましい物性を得るために変性ポリアリルアミンを使用することも好ましい。特開平7-2, 13897号、特開平9-286816号、特開平9-302026号、特開平10-316827号、特開平11-21321号等の公報に変性ポリアリルアミンが開示されている。以下に好ましいポリアリルアミンの例を挙げる。PAA-15（商品名・分子量約10000・15%水溶液・日東紡績株式会社製）、PAA-10C（商品名・分子量約10000・10%水溶液・同社製）、PAA-L（商品名・分子量約10000・20%水溶液・同社製）。

【0070】ポリアリルアミンの含有量は本発明のインク組成物の重量に対して、0.05～50質量%であり、より好ましくは0.2～20質量%であり、最も好ましくは1～10質量%である。

【0071】本発明のインク組成物の表面張力は、25℃において20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インク組成物の表面張力を20mN/m未満にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。表面張力を調整する目的で、カチオン、アニオ

ン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インク組成物に対して、0.01～20質量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1～10質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

【0072】本発明のインク組成物は、水性媒体中に前記一般式(I)で表される化合物を溶解させ、さらに界面活性剤やその他の添加剤を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。添加剤が疎水性であり水性媒体中に分散させる場合は、分散機(例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル、ゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザーやBEE INTERNATIONAL LTD 社製DeBEE 2000のような超高压ジェット流を用いた乳

化装置)を用い、前記着色剤を微粒子の状態で分散させるのが好ましい。適当な有機溶媒に前記着色剤を溶解してから、得られた溶液を水性媒体中に乳化分散させてもよい。乳化分散させる場合は、分散剤(乳化剤)や界面活性剤を使用することができる。またフタル酸エステル類、リン酸又はホスホンのエステル類、安息香酸エステル酸、アミド類、アルコール類またはフェノール類、脂肪族エステル類、アニリン誘導体、塩素化パラフィン類、トリメシン酸エステル類、フェノール類、カルボン酸類、アルキルリン酸類などの高沸点有機溶媒を併用しても良い。

【0073】分散物の安定化を図る目的で、水溶性ポリマーを添加することも出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサライド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに着色剤分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、

【0074】水性のインクジェット用インクの調製方法

については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等の各公報に詳細が記載されており、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0075】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。上記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、

【0076】エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。なお、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0077】本発明では、以上の化合物のほかインクジェット用記録インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防曇剤、防錆剤、pH調整

剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0078】本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク組成物中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0079】本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等も用いることができる。これらはインク組成物中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0080】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合

物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0081】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第V I IのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0082】本発明に使用される防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク組成物中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。なお、これらの詳細については「防菌防霉辞典」（日本防菌防霉学会辞典編集委員会編）等に記載されている。また、防錆剤としては例えば、酸性亜鉛硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらはインク組成物に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0083】本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5～10.0となるように添加するのが好ましく、pH6から10.0となるよう添加するのが好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。上記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。上記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニウムなどが挙げられる。また、上記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。上記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0084】本発明に使用される表面張力調整剤として

はノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等えお挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (AirProducts Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119 (1989)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0085】本発明のインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。

【0086】さらに本発明のインク組成物において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特願2001-63780号明細書に記載されている。

【0087】本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0088】本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0089】以下に本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CG

P等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10μm以上250μm以下、坪量は10g/m²以上250g/m²以下が望ましい。

【0090】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム)を添加することが好ましい。

【0091】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0092】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層

の耐剥離性の点で好適である。

【0093】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212〜215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0094】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1質量%以上15質量%以下が好ましく、特に3質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

【0095】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物

(例、フッ素油) および固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8〜17

欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0096】硬膜剤としては、特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることができる。

【0097】その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マツト剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0098】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0099】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0100】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バック層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0101】本発明のインク組成物は、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力

を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0102】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、これに限定されるものではない。なお、以下の実施例に*

（ライトシアン用インク液組成）

シアン着色剤（II-38）	8.5 g/L
ポリアミン誘導体（エポミンSP006）	6 g/L
ジエチレングリコール	140 g/L
グリセリン	90 g/L
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	140 g/L
トリエタノールアミン	6.9 g/L
ベンゾトリアゾール	0.08 g/L
PROXEL XL2	3.5 g/L
界面活性剤（w-1）	10 g/L

【0104】さらに色素種、添加剤を変えることにより、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表7

*において、用いたポリアミン誘導体であるエポミン（商品名）は、株式会社日本触媒製のポリエチレンイミンであり、その分子量は下記の通りである。

エポミンSP003：分子量300

エポミンSP006：分子量600

エポミンSP103：分子量250

エポミンSP110：分子量1000

【0103】（実施例1）下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら10時間攪拌した。その後KOH水溶液（10mol/L）にてpH9に調整し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過し下記組成のライトシアン用インク液を調製した。

に示すインクセット101を作成した。

【0105】

【表7】

	ナイトリン	シリン	ナイトセリナ	セリナ	イロ-	アラク
着色剤(g/l)	I-38 8.5	I-38 32.0	A-1 7.5	A-1 30.0	A-4 28.0	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
ポリアミン誘導体 イミン SP006 (g/l)	17.0	20.0	—	—	—	—
ジエチレングリコール(g/l)	140	90	150	110	160	20
尿素(g/l)	—	—	40	80	—	—
グリセリン(g/l)	90	110	130	160	150	120
トリエチレングリコールモノアミン エーテル(g/l)	140	140	130	140	130	—
ジエチレングリコールモノアミン エーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-セリトリン(g/l)	—	20	40	—	—	80
界面活性剤(g/l)	10	10	6	12	3	5
トリエタノールアミン(g/l)	6.9	10	7	7	1	18
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.08	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08
Proxel XL2 (g/l)	3.5	4.0	5.0	4.5	3	4
脱着水を加え、1リッターとする。						

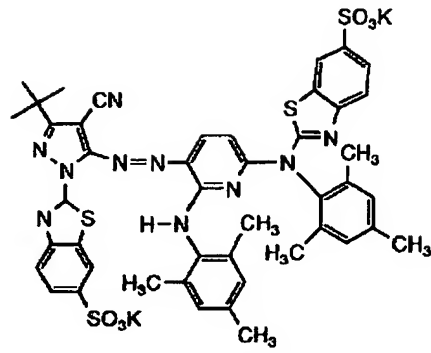
【0106】

【化8】

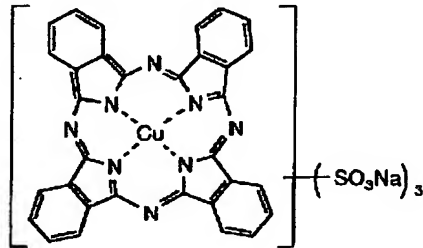
41

42

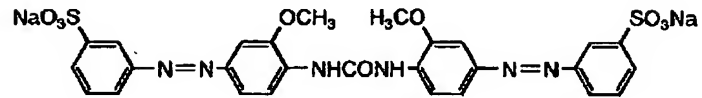
A-1



A-2



A-3



A-4



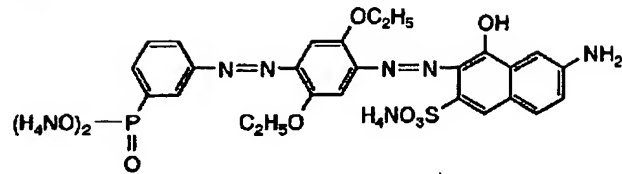
【0107】

【化9】

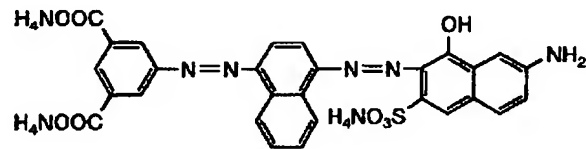
43

44

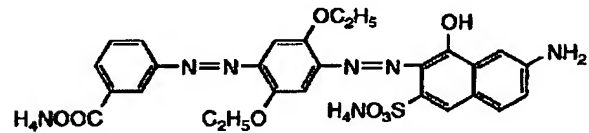
A-5



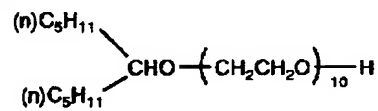
A-6



A-7



W-1



【0108】次にインクセット101のライトシアン、シアンインクについて着色剤、ポリアミン誘導体、これらの量を表8に記載されるように変更し、インクセット102～107を作成した。着色剤を上記A-2に変更したこと以外はインクセット101と同処方で比較のインクセット108を作成した。また、ポリアミン誘導体を用いない以外はインクセット101と同一処方で比較

例のインクセット109を、ポリアミン誘導体を用いないことと染料種をA-2に変更したこと以外はインクセット109同処方で比較例のインクセット110を作製した。

【0109】

【表8】

30

インク セット		ライトシアン	シアン	備考
101	着色剤 ポリアミン誘導体	I-38 I ⁺ シ SP006 17g/L	I-38 I ⁺ シ SP006 20g/L	本発明
102	着色剤 ポリアミン誘導体	I-38 I ⁺ シ SP003 20g/L	I-38 I ⁺ シ SP003 30g/L	本発明
103	着色剤 ポリアミン誘導体	I-38 I ⁺ シ SP103 10g/L	I-38 I ⁺ シ SP103 16g/L	本発明
104	着色剤 ポリアミン誘導体	I-19 I ⁺ シ SP006 20g/L	I-19 I ⁺ シ SP006 10g/L	本発明
105	着色剤 ポリアミン誘導体	I-19 I ⁺ シ SP110 8g/L	I-19 I ⁺ シ SP110 10g/L	本発明
106	着色剤 ポリアミン誘導体	I-19 I ⁺ シ SP006 20g/L	I-19 I ⁺ シ SP006 20g/L	本発明
107	着色剤 ポリアミン誘導体	I-23 I ⁺ シ SP003 20g/L	I-23 I ⁺ シ SP003 30g/L	本発明
108	着色剤 ポリアミン誘導体	A-2 I ⁺ シ SP006 17g/L	A-2 I ⁺ シ SP006 20g/L	比較
109	着色剤 ポリアミン誘導体	I-38 —	I-38 —	比較
110	着色剤 ポリアミン誘導体	A-2 —	A-2 —	比較

【0110】次にこれらのインクセット101-110をインクジェットプリンターPM770C (EPSON社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

・印刷性能1

カートリッジをプリンターにセットし全ノズルのからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B:印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

・印刷性能2

カートリッジを60度にて2日放置した後、上記印刷性能1と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

・乾燥性

印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

・細線の滲み評価1

シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にてを行った。

・細線の滲み評価2

シアンインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価を行った。

・耐水性

得られた画像を10秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを評価した。

【0111】・画像保存性

シアンのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

・光堅牢性

印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し色素残存率(Ci/Cf)×100を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

・熱堅牢性

80~70%RHの条件下に10日間に試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

・酸化性ガス耐性

外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に10日間試料を保存する前後での濃度をX-rite 310にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。得られた結果を表9、表10に示す。

【0112】

【表9】

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	乾燥性	細線の 滲み1	細線の 滲み2	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	A	A	○	○	○	○
107	A	A	○	○	○	○
108	A	A	○	○	○	○
109	A	A	○	○	○	○
110	A	A	○	○	○	○

【0113】

【表10】

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス耐性	備考
101	A	A	A	本発明
102	A	A	A	本発明
103	A	A	A	本発明
104	A	A	A	本発明
105	A	A	A	本発明
106	A	A	A	本発明
107	A	A	A	本発明
108	B	B	C	比較
109	B	B	B	比較
110	B	B	C	比較

【0114】表9および10に示される結果から以下のことが明かである。本発明のインク組成物を用いた場合、優れた吐出安定性が得られ、乾燥性に優れ、細線を出力する際の性能もにじみがなく、耐水性についても優れた性能を示す。特に、本発明のインク組成物は堅牢性に優れている。

【0115】なお、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0116】(実施例2) 実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、

ろ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

【0117】(実施例3) 着色剤(II-1) 7g、本発明の化合物(エポミンSP006) 20g、ジオクチルスルホコハク酸4gを高沸点有機溶媒(s-1) 6g、高沸点有機溶媒(s-2) 10g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来あがった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた油性着色剤の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64g、界面活性剤(w-1) 13g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水900mlを加え、KOH10mol/lにてpH9に調整することにより表11に従うライトシアンインクを作製した。得たれた乳分化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA (日機装株式会社) を用いて測定したところ58nmであった。さらに使用する着色剤、高沸点有機溶媒を変更し、表11に示すインクセット201のシアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクを作成した。

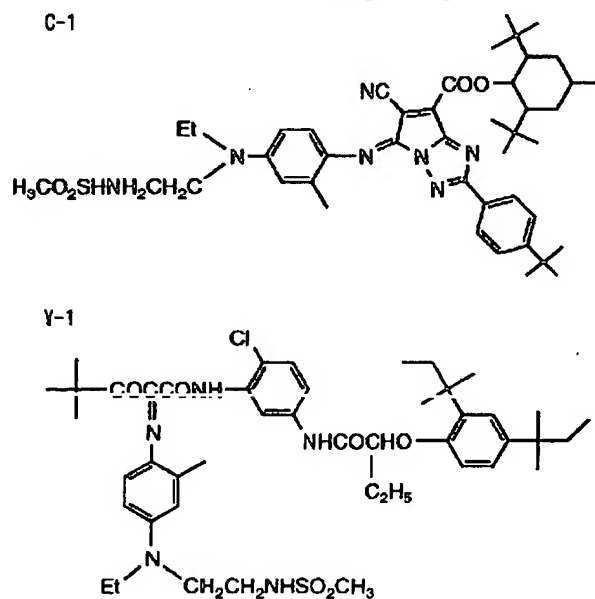
【0118】

【表11】

	ライトブルー	ブルー	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
着色剤(g/l)	I-1 7.0	I-1 35.0	M-1 5.0	M-1 20.0	Y-1 28.0	C-1 19.0
ポリアミン誘導体 18*シ SP006(g/l)	20.0	20.0	—	—	—	M-1 10.0 Y-1 14.0
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 6.0 S-2 10.0	25.0 45.0	4.0 6.0 0	14.0 25.0 0	20.0 35.0	30.0 53.0
ジメチルホルムアミド トリウム (g/l)	4.0	30.0	6.2	23.0	35.0	52.0
ジエチルグリコール(g/l)	140	140	130	140	130	120
尿素(g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン(g/l)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
トリエタノールアミン(g/l)	10	10	10	10	10	10
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
界面活性剤 W-1 (g/l)	13	13	13	13	13	13
Proxel XL2 (g/l)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
脱イオン水を加え、1リッターとする。						
体積平均粒子 サイズ	58nm	65nm	50nm	55nm	60nm	70nm

【0119】

* * 【化10】



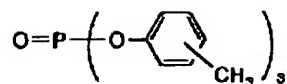
51

52

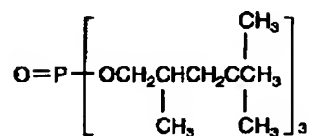
【0120】

【化11】

S-1

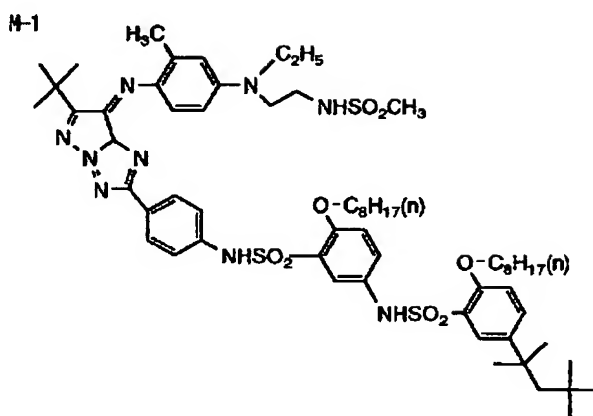


S-2



10

*



【0122】同様に表12に従ってインクセット202～208を作成した。ポリアミン誘導体の添加量は、全て20.0g/lになるようにした。さらに、着色剤を上記C-1に変更した以外はインクセット201と同処方
30 方で比較のインクセット209を作成した。また、ポリアミン誘導体を用いない以外はインクセット201と同一処方
で比較のインクセット210を、ポリアミン誘導体を用いないことおよび着色剤を上記C-1に変更した
こと以外はインクセット210と同一処方
で比較のイン

クセット211を作成した。次にこれらのインクセット201～211をインクジェットプリンターPM770C (EPSON社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、実施例1と同様な評価を行った。得られた結果を表12に示す。

【0123】

【表12】

インク セット	着色剤	ポリミン 誘導体	吐出 安定性	光 堅牢性	ガス 耐性	耐水性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	備考
201	I-1	18 ^o シ SP006	A	A	A	A	○	○	本発明
202	I-1	18 ^o シ SP008	A	A	A	A	○	○	本発明
203	I-1	18 ^o シ SP103	A	A	A	A	○	○	本発明
204	I-1	18 ^o シ SP110	A	A	A	A	○	○	本発明
205	I-5	18 ^o シ SP006	A	A	A	A	○	○	本発明
206	I-9	18 ^o シ SP008	A	A	A	A	○	○	本発明
207	I-15	18 ^o シ SP006	A	A	A	A	○	○	本発明
208	I-16	18 ^o シ SP006	A	A	A	A	○	○	本発明
209	C-1	18 ^o シ SP006	A	A	B	A	○	○	比較
210	I-1	—	A	A	B	A	○	○	比較
211	C-1	—	A	A	B	A	○	○	比較

【0124】表12に示される結果より、以下のことが明らかである。本発明のインク組成物は吐出安定性、耐候性（光およびガス堅牢性）、耐水性のいずれにも優れ、細線の滲みのない記録画像を得ることができる。また、ポリアミン誘導体を含有しないインク組成物やフタロシアニン化合物を含有しないインク組成物では、ガス耐性が不十分である。フタロシアニン化合物とポリアミン誘導体を共に共存させた本発明のインク組成物によって良好な結果が得られている。

【0125】

*【発明の効果】本発明のインク組成物、特にインクジェット記録用インク組成物は、取り扱い性・臭気・安全性等に優れる水性インク組成物であり、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐候性、耐水性、滲みなどの画質についての欠点が無く、しかも過酷な条件下での画像保存性が改良されている。また、本発明のインクジェット記録方法は、上記水性インク組成物を用いており、色相、耐候性、耐水性などに優れ、滲みなどの画質や画像保存性についての欠点が改善された画像を優れた吐出安定性の基で形成することができる。

30

*

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02
2H086 BA15 BA33 BA52 BA53 BA59
4J039 AD23 AE09 BC60 BC69 BC79
BE12 CA03 CA06 EA34 EA38
EA44 EA45 EA47 EA48 GA24